

Particle-packed fiber article having antibacterial property

Patent Number: ☐ US4525410
Publication date: 1985-06-25
Inventor(s): HAGIWARA ZENJI (JP); OHKI HIDEO (JP); HOSHINO SHIGETAKA (JP); NOHARA SABURO (JP); IDA SHUNYA (JP); TAGAWA KENICHI (JP)
Applicant(s):: KANEBO LTD (JP); KANTO KAGAKU (JP)
Requested Patent: ☐ JP59037956
Application Number: US19830525980 19830824
Priority Number (s): JP19820145549 19820824
IPC Classification:
EC Classification: A01N25/34, A01N59/16, A01N59/20, A61L2/16, D06M16/00, A61L15/18
Equivalents: CA1225584, DE3378673D, ☐ EP0103214, B1, JP1390178C, JP61022977B

Abstract

Specific zeolite particles retaining therein a metal ion having a bactericidal activity are packed and retained in a mixed fiber assembly composed of low-melting thermoplastic synthetic fibers and ordinary fibers. The zeolite particles are retained by welding of the low-temperature thermoplastic synthetic fibers but in a state of allowing the contact thereof with an external fluid. The particle-packed fiber article has an excellent and durable antibacterial activity and can be used in various fields.

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59-37956

⑬ Int. Cl.³
A 61 L 2/16

識別記号

庁内整理番号
6917-4C

⑭ 公開 昭和59年(1984)3月1日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 15 頁)

⑮ 粒子充填繊維構造物

⑯ 特 願 昭57-145549
⑰ 出 願 昭57(1982)8月24日
⑱ 発 明 者 萩原善次
草津市橋岡町3番地の2
⑲ 発 明 者 大木秀男
越谷市大泊568番地の6
⑳ 発 明 者 星野重孝
草加市新善町186番地
㉑ 発 明 者 野原三郎
西宮市高座町13番10号

㉒ 発 明 者 井田俊也
奈良市法蓮仲町1004番地
㉓ 発 明 者 田川憲一
大阪市城東区鳴野西5丁目12番
6号
㉔ 出 願 人 鐘紡株式会社
東京都墨田区墨田5丁目17番4
号
㉕ 出 願 人 関東化学株式会社
東京都中央区日本橋本町三丁目
七番地
㉖ 代 理 人 弁理士 江崎光好 外2名

明 細 書

1. 発明の名称 粒子充填繊維構造物

2. 特許請求の範囲

(1) 殺菌作用を有する金属イオンを保持し $150 \frac{\text{Å}^2}{\text{g}}$ 以上の比表面積及び1.4以下の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を有するゼオライト系粒子、及び天然繊維ステープルまたは合成繊維ステープルと該ステープルの融点又は分解点より50℃以上低い融点を持つ低融点熱可塑性合成繊維を含む繊維ステープルとから構成される混合繊維集合体から成り、該混合繊維集合体のステープルの交絡部の少くとも一部が低融点熱可塑性合成繊維の溶融によつて接離され、もつて上記ゼオライト系粒子と外部流体との接触を許す状態で該ゼオライト系粒子が繊維集合体内に充填保持されるところの粒子充填繊維構造物。

(2) ゼオライト系粒子がA型ゼオライト、X型ゼオライト又はモルゲナイトから構成されている特許請求の範囲第1項記載の粒子充

填構造物。

(3) ゼオライト系固体粒子のイオン交換可能な部分に銀、銅、亜鉛から成る群より選ばれた1種または2種以上の殺菌作用を有する金属イオンが保持されている特許請求の範囲第1項又は第2項記載の粒子充填繊維構造物。

(4) 混合繊維集合体内に充填されたゼオライト系固体粒子の量が繊維に対して0.1~60重量% (無水ゼオライト基準) の範囲内である特許請求の範囲第1~3項のいずれかに記載の粒子充填繊維構造物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は殺菌効果を有するゼオライト固体粒子が充填された繊維構造物に関する。更に詳しくは、本発明は殺菌力を有するゼオライト粒子が、交絡部が融離した繊維間に保持されしかも繊維間の空隙を通じて外部流体と接触しうる繊維構造物に関するものである。

銀イオン、銅イオン、亜鉛イオン等が抗菌性を有することは古くより知られており、例えば

銀イオンは硝酸銀の溶液の形態で消 剤や殺菌剤として広く利用されて来た。しかしながら溶液状では取扱いの点で不便があり、また用途の点でも限定される欠点がある。さらに銀を活性炭、アルミナ、シリカゲル等の吸着物質に吸着させた吸着体を造り、これを容器に充填したり或いは、樹脂で固定して殺菌目的に利用することも行なわれた。しかしながら該利用法では利用箇所が制限されたり、目づ交換も面倒であるという欠点がある。特に後者の固定利用法では吸着体の性能を殺してしまう欠点があり、従つて広い分野でかかる方法を利用することは困難である。そこで本発明者等は上記の欠点を改良する目的で鋭意研究の結果、抗菌性金属イオンを特定の物質を有するゼオライト物質に固定して安定化させ、これを利用目的への加工が容易である繊維構造物中に確実に内蔵させれば、抗菌力及び効果の持続性等の点で多くの利点があり、有効且つ広範な利用が可能である繊維構造物が得られることを見出し、本発明に到達した。

すなわち本発明は、殺菌作用を有する金属イオンを保持し $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積及び14以下の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を有するゼオライト系粒子、及び天然繊維ステープルまたは合成繊維ステープルと該ステープルの融点又は分解点より 30°C 以上低い融点を持つ低融点熱可塑性合成繊維を含む繊維ステープルとから構成される混合繊維集合体から成り、該混合繊維集合体のステープルの交絡部の少くとも一部が低融点熱可塑性合成繊維の溶融によつて接着され、もつて上記ゼオライト系粒子と外部流体との接触を許す状態で該ゼオライト系粒子が繊維集合体内に充填保持されるところの粒子充填繊維構造物を与えるものである。

本発明において殺菌効果を有するゼオライト系固体粒子とは、アルミノシリケートよりなる天然または合成ゼオライトのイオン交換可能な部分に殺菌効果を持つ金属イオンの1種又は2種以上を保持しているものである。殺菌効果のある金属イオンの好適例として Ag 、 Cu 、 Zn が挙げ

られる。従つて上記目的に対して殺菌性のある上記金属の単独または混合型の使用が可能である。

ゼオライトは一般に三次元的に発達した骨格構造を有するアルミノシリケートであつて、一般には Al_2O_3 を基準にして $\text{X} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Y} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Z} \cdot \text{H}_2\text{O}$ で表わされる。Mはイオン交換可能な金属イオンを表わし、通常は1価〜2価の金属であり、nはこの原子価に対応する。一方XおよびYはそれぞれ金属酸化物、シリカの係数、Zは結晶水の数を表わしている。ゼオライトは、その組成比及び細孔径、比表面積などの異なる多くの種類のものが知られている。

しかし本発明で使用するゼオライト系固体粒子の比表面積は $150 \text{ m}^2/\text{g}$ （無水ゼオライト基準）以上であつて、ゼオライト構成成分の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は14以下好ましくは11以下でなければならない。

本発明で使用する殺菌力を有する金属たとえば銀、銅および亜鉛の水溶性塩類の塩は、本

発明で限定しているゼオライトとは容易にイオン交換するので、かかる現象を利用して必要とする上記の金属イオンを単独または混合型でゼオライトの固定相に保持させることが可能であるが、金属イオンを保持しているゼオライト系粒子は、比表面積が $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、かつ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が14以下であるという二つの条件を満たさなければならない。もしそうでなければ効果的な殺菌作用を達成する目的物が得られないことが判つた。これは、効果を発揮できる状態でゼオライトに固定された金属イオンの絶対量が不足するためであると考えられる。つまり、ゼオライトの交換基の量、交換速度、アクセシビリティなどの物理化学的性質に帰因するものと考えられる。

従つて、モレキュラドープとして知られている $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比の大きなゼオライトは、本願発明において全く不適当である。

また $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が14以下のゼオライトにおいては、殺菌作用を有する金属イオンを

均一に保持させることが可能であり、このためにかかるゼオライトを用いることにより初めて十分な殺菌効果が得られることが判つた。加えて、ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が1.4を超えるシリカ比率の高いゼオライトの耐酸、耐アルカリ性は SiO_2 の増大とともに増大するが、一方これの合成にも長時間を要し、経済的にみてもかかる高シリカ比率のゼオライトの使用は得策でない。前述した $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 1.4$ の天然または合成ゼオライトは本発明の通常考えられる利用分野では、耐酸性、耐アルカリ性の点よりみても充分に使用可能であり、また経済的にみても安価であり得策である。この意味からも $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は1.4以下でなければならない。

本発明で使用する $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比が1.4以下のゼオライト素材としては天然または合成品の何れのゼオライトも使用可能である。例えば天然のゼオライトとしてはアナリシン(Analcline: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5.6 \sim 5.6$)、チャバサイト

(Chabasite: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.2 \sim 6.0$ および $6.4 \sim 7.6$)、クリノプテロライト(Olinoptilolite: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 8.5 \sim 10.5$)、エリオナイト(Elionite: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5.8 \sim 7.4$)、フオジヤサイト(Faujasite: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4.2 \sim 4.6$)、モルデナイト(mordenite: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 8.34 \sim 10.0$)、フィリップサイト(Phillipsite: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.6 \sim 4.4$)等が挙げられる。これらの典型的な天然ゼオライトは本発明に好適である。一方合成ゼオライトの典型的なものとしてはA-型ゼオライト($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.4 \sim 2.4$)、X-型ゼオライト($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2 \sim 3$)、Y-型ゼオライト($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3 \sim 6$)、モルデナイト($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 9 \sim 10$)等が挙げられるが、これらの合成ゼオライトは本発明のゼオライト素材として好適である。特に好ましいものは、合成のA-型ゼオライト、X-型ゼオライト及び合成又は天然のモルデナイトである。

ゼオライトの形状は粉末粒子またはその集合体が好適である。集合体の形状としては例え

ばペレット、球状品が挙げられる。しかしながら粉末での使用の場合は、繊維集合体物内に安定に保持させるために粒子径が1ミクロン以上であることが好ましい。

本発明で使用する殺菌力を有する金属-ゼオライトは、前述の如く、イオン交換反応を利用して調製することが可能である。本発明で定義した各種のゼオライトを本発明のA₁-ゼオライトに転換する場合を例にとると、通常A₁-ゼオライト転換に際しては硝酸銀のような水溶性銀塩の溶液が使用されるが、これの濃度は過大にならないよう留意する必要がある。例えばA-型またはX-型ゼオライト(ナトリウム型)をイオン交換反応を利用してA₁-ゼオライトに転換する際に、銀イオン濃度が大であると(例えば1~2 M AgNO₃ 使用時は)イオン交換により銀イオンは固相のナトリウムイオンと置換すると同時にゼオライト固相中に銀の化合物等が沈着析出する。このために、ゼオライトの多孔性は減少し、比表面積は著しく減少する欠点があ

る。また比表面積は、さほど減少しなくても、銀化合物の存在自体によつて殺菌力は低下する。かかる過剰銀のゼオライト相への析出を防止するためには銀溶液の濃度をより希釈状態例えば0.3 M AgNO₃ 以下に保つことが必要である。もつとも安全なAgNO₃ の濃度は0.1 M以下である(実施例1参照)。かかる濃度のAgNO₃ 溶液を使用した場合には得られるA₁-ゼオライトの比表面積も転換素材のゼオライトとほぼ同等であり、殺菌力の効果が最適条件で発揮できることが判つた。

次に本発明で定義したゼオライト類をCu-ゼオライトに転換する場合にも、イオン交換に使用する銅塩の濃度によつては、前述のA₁-ゼオライトと同様な現象が起る。例えばA-型またはX-型ゼオライト(ナトリウム型)をイオン交換反応によりCu-ゼオライトに転換する際に、1 M CuNO₃ 使用時は、Cu²⁺は固相のNa⁺と置換するが、これと同時にゼオライト固相中にCu₂(SO₄)(OH)₂のような塩基性沈殿が析出する

ためにゼオライトの多孔性は減少し、比表面積は著しく減少する欠点がある。かかる過剰な銅のゼオライト相への析出を防止するためには使用する水溶性銅液の濃度をより希釈状態、例えば 0.05 M 以下に保つことが好ましい（実施例 1 参照）。かかる濃度の CuSO_4 溶液の使用時には得られる Cu -ゼオライトの比表面積も転換素材のゼオライトとほぼ同等であり、殺菌効果が最適な状態で発揮できる利点があることが判つた。

Ag -ゼオライトならびに Cu -ゼオライトへの転換に際して、イオン交換に使用する塩類の濃度によりゼオライト固相への固形物の析出があることを述べたが、亜鉛-ゼオライトへの転換に際しては、使用する塩類が $2 \sim 3\text{ M}$ の付近では、かかる現象がみられない。通常本発明で使用する亜鉛-ゼオライトは上記濃度付近の塩類を使用することにより容易に得られる（実施例 1 参照）。

上述の Ag -ゼオライト、 Cu -ゼオライトおよ

び亜鉛-ゼオライトへの転換に際してイオン交換反応をバッチ法で実施する際には上述の濃度を有する塩類溶液を用いてゼオライト素材の浸漬処理を実施すればよい。ゼオライト素材中の金属含有量を高めるためにはバッチ処理の回数を増大すればよい。一方、上述の濃度を有する塩類溶液を用いてカラム法によりゼオライト素材を処理する際には吸着塔にゼオライト素材を充填し、これに塩類溶液を通過させれば容易に目的とする金属-ゼオライトが得られる。

上記の金属-ゼオライト（ 100 乾燥品基準）中に占める金属の量は、銀については $10\text{ wt}\%$ 以下で充分であり、好ましい範囲は $0.001 \sim 5\text{ wt}\%$ にある。一方本発明で使用する亜鉛および銅については金剛-ゼオライト（ 100 乾燥品基準）中に占める亜鉛または銅の量は 25% 以下で充分であり、好ましい範囲は $0.01 \sim 15\%$ にある。

本発明で定価したゼオライトと、亜鉛、銀、銅の抗菌性金属イオンとの結合力は、前述の活

性炭やアルミナ等の吸着物質に単に物理吸着により保持させる方法と異なり、極めて大きい。従つてかかる金属ゼオライトを含有する繊維構造物の強力な殺菌能力と、その長時間持続性は本発明の特徴的利点として特記すべきものである。本発明の如く限定したゼオライトは、殺菌力を有する Ag 、 Cu および Zn との反応性が大きい利点がある。例えば A-型ゼオライト、X-型ゼオライト、Y-型ゼオライト、チャバサイト中のイオン交換可能な金属イオン (Na^+) は容易に Ag^+ 、 Cu^{2+} または Zn^{2+} とイオン交換を行なつて、ゼオライトの母体中に殺菌金属イオンを保持し、且つその保持能が高い。また本発明の如く限定したゼオライトは、 Ag^+ 、 Cu^{2+} および Zn^{2+} に対する選択吸着性が大きい利点がある。かかる事実本発明の構造物を殺菌目的で種々の金属イオンを含有する液体や、水中で使用する時でも Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} がゼオライト母体中に安定した長期間保持され、殺菌力が長期間持続されることを意味している。

加えて、本発明の如く限定したゼオライトは、その交換容量が大きく、殺菌力を有する Ag 、 Cu および Zn の保持量を大きくしうる利点がある。また本発明の繊維構造物の使用目的に応じて、ゼオライト固体粒子に含有させる Ag 、 Cu および Zn 量の調節が容易にイオン交換で行なえる利点がある。本発明で使用する $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比が 1.4 以下で比表面積 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のゼオライト、例えばチャバサイトは 5 meq/g 、モルデナイトは 2.6 meq/g 、エリオナイトは 3.8 meq/g 、クリノプチロライトは 2.6 meq/g 、A-型ゼオライト 7.0 meq/g 、X-型ゼオライト 6.4 meq/g 、また Y-型ゼオライトは 5.0 meq/g の交換容量を示す（上記の値は単位重量当りの交換容量の概略値（無水ゼオライト基準）である）。

本発明において用いられる低融点熱可塑性合成繊維としては、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、ナイロン 6、

ナイロン66、ナイロン610、その他共重合ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、その他共重合ポリエステルなどが例示できる。低融点熱可塑性合成繊維を含む繊維ステープルは、低融点熱可塑性合成繊維のみから成るステープルであることができる。あるいは該低融点成分が比較的高い融点を持つ高融点成分の全体乃至一部を被覆するステープルあるいは高融点成分が芯を形成し、低融点成分が鞘を形成してなる芯鞘型複合繊維あるいは両成分の接合型複合繊維のステープルの何れであることもできる。例えば、ポリエチレンテレフタレートを高融点成分とし、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアミド、共重合ポリエステルを低融点成分とする複合繊維、あるいは、ポリプロピレンを高融点成分とし、ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体を低融点成分とする複合繊維

などが例示できる。

他の混合に用いる天然繊維ステープル、合成繊維ステープルはいかなるものでも使用することができる。しかし合成繊維ステープルが選ばれた場合には、低融点熱可塑性合成繊維としてそれと同系統の合成繊維を用いることが好ましい。また複合繊維を用いる際にはその高融点成分もまた同系統のポリマーであることが好ましい。特に好ましくは、合成繊維ステープル及び低融点熱可塑性合成繊維（及び高融点成分）は総てポリエステル系ポリマーから成る。

前記繊維の繊維長は、いずれも通常のステープル長である30～100mmであればよく、更にその繊度は通常1～20デニールであればよい。

本発明における混合繊維集合体とは、前記した天然繊維ステープルまたは合成繊維ステープルと、該ステープルの融点あるいは分解点より30℃以上低い融点を持つ低融点熱可塑性合成繊維を含む繊維ステープルを適宜の割合で混合

し、適当なウエバーにより形態化されたパラレルウエブ、クロスウエブ、ランダムウエブなどのウエブあるいは該ウエブのニードルパンチング不織布などを意味する。

該混合繊維集合体の特長のひとつは低融点熱可塑性合成繊維の融点以上かつ天然繊維または合成繊維ステープルの融点あるいは分解点以下の温度条件で加熱処理を実施することにより、低融点合成繊維がほぼ熔融して、交絡部において複数のステープルを互に接合し、その結果ゼオライト等、固体粒子を繊維集合体内に内蔵した状態で保持していることである。他の特長は、接合がステープル交絡部でのみ生じるため、バインダー含浸接合の様に皮膜形成をすることが少なく、従つて繊維集合体の通気孔を減少させたり、ゼオライト系固体粒子の機能を低下させることが少ないことである。更に他の特長は、加熱処理して低融点合成繊維が熔融状態にあるうちに加圧したり、あるいは加熱と加圧を同時に実施することにより、繊維集合体の嵩高性と

弾性及び気孔径を調節して一体に固着されることが可能なことである。

従来より、繊維集合体内に、活性炭、アルミナ粒子等を分散させた、例えば空気中の有害気体除去する為の粒子充填シートが存在するが、該シートでは、第1にふわふわした繊維集合体内に粒子を均一に配合することが困難である。またそれ以上に大きな欠点として、完成されたシート内の粒子が、通常の取扱い又は振動の結果として又はシートを通過する空気流の作用結果として繊維集合体の空隙を通過して移動し、はなはだしい場合は外部に流出し、この結果粒子濃度の薄い箇所が生じ、結局有害気体の通過がこの薄い箇所で行き、シートの有効寿命がつかるといふ現象がままた見られる。又充填粒子量を増大させても、いたずらに圧力損失を高め、粒子機能を充分発揮させることが困難となる場合が多々見られる。

この点、本発明における混合繊維集合体を用いた場合は、前記した特長により、実働時の振

動或いは外部媒体の流動による影響が極めて少ない程度にゼオライト系固体粒子を堅固に混合繊維集合体内に保持しており、しかも外部からの流体の通過による圧力損失を実用的な範囲内に抑えることが可能である。

本発明において混合繊維集合体の天然繊維または合成繊維ステープルと低融点熱可塑性複合繊維を含むステープルとの混合比率は重量比で90:10~10:90が好ましい。この場合天然繊維または合成繊維ステープルの比率が90%を超えると、構造物の繊維間の熱融着接点が過少であり、一体固着が不十分であるから、繊維間の剥離が生じ易く、一方、天然繊維または合成繊維ステープルの比率が10%未満であると融着成分が過多となり、製造した構造物は柔軟性に欠け、内蔵したゼオライト系固体粒子の外部流体との接触の低下をきたし好ましくない。さらに混合繊維集合体の密度は、0.05~0.5 g/cm³が好ましい。混合繊維集合体の密度が0.05 g/cm³未満の場合は、充填されるゼオライ

ト系固体粒子またはその集合体の径によつては、構造物の実働時の振動あるいは外部媒体の流動により、充填物の移動が生じ、外部流体との接触及び作用機能の低下の恐れを生じる。一方密度が0.5 g/cm³より大きい場合は、外部媒体通過時の圧力損失が大きくなり実用上問題を生じる。

混合繊維集合体の密度の調節は、低融点熱可塑性合成繊維の溶融によりステープル交絡部において複数のステープルを接合し、一体化させる加熱処理時における圧力を適当に調節することによつて達成出来る。

該加熱加圧処理により、混合繊維集合体とゼオライト系固体粒子を一体化する方法としては、例えば混合繊維集合体を加熱し、低融点熱可塑性合成繊維が溶融状態にある間に、ゼオライト系固体粒子またはその集合体を何らかの方法で散布して、混合繊維集合体に接触させ、加圧後冷却して固着させる方法、あるいは予め混合繊維集合体単独を予備加熱加圧処理し、嵩高性

と弾性及び気孔径を調節したシートと成し、該シート間にゼオライト系固体粒子を充填し、しかる後再加熱加圧処理して、一体に固着を行なう方法等を適用することができる。後者の方法による場合は、再加熱加圧処理の温度、圧力、時間等の処理条件を予備加熱加圧処理よりも高めに行うことが、一体固着を堅固にする点から好ましい。

殺菌効果を有するゼオライト系固体粒子が構造物中に占める割合は繊維に対して0.1~40%（重量%）の範囲が適当である。前記の下限値以下の場合、外部流体に対する殺菌効果の点で不満足である。一方前記の上限値を超えても殺菌効果はほぼ不変である。本発明で使用する殺菌効果を有する金属-ゼオライトの使用量のもつとも好ましい範囲は繊維に対して0.5~45%である。

混合繊維集合体の加熱温度は、混合繊維集合体が天然繊維または合成繊維ステープルと、該ステープルの融点あるいは分解点より30℃以

上低い融点を持つ熱可塑性合成繊維単独のステープルから成る場合は、天然繊維または合成繊維の融点あるいは分解点と、低融点熱可塑性合成繊維の融点との間に設定する。また、混合繊維集合体が天然繊維または合成繊維ステープルと、融点が該ステープルの融点あるいは分解点より30℃以上低い低融点成分が高融点成分の全体乃至一部を被覆し且つ低融点成分と高融点成分の融点差が30℃以上である熱可塑性複合繊維ステープルから成る場合は、天然繊維または合成繊維の融点あるいは分解点と熱可塑性複合繊維の高融点成分の融点のうち、何れか低い方の温度と、熱可塑性複合繊維の低融点成分の融点との間に設定する。また混合繊維集合体が前記3種類のステープルより成る場合は、天然繊維または合成繊維の融点あるいは分解点と、熱可塑性複合繊維の高融点成分の融点のうち何れか低い方の温度と、低融点熱可塑性合成繊維の融点と熱可塑性複合繊維の低融点成分の融点のうち何れか高い方の温度との間で設定する。

加熱方法としては、熱風、赤外線ヒーター等による間接加熱、加熱板、加熱ロールによる直接加熱等の乾熱加熱及び熱水、スチーム、高圧スチームのような湿熱加熱のいずれでもよい。加圧手段はプレス方式、ロール方式等適宜使用出来る。

本発明にもとづく殺菌効果を有するゼオライト系固体粒子を保持した繊維構造物は、前述したような公知の方法、例えば抗菌性金属を溶液として使用したり、または単に物理吸着させたものを容器に充填したり、さらに樹脂等で固定化して利用する方法に比較して、ゼオライト系固体粒子の有する殺菌効果を有効に、且つ広い利用分野で利用しうる利点があり、そのうえ適用箇所への取付容易な点や加工性の点で優れていることは特記すべきものである。

換言すれば本発明の繊維構造物は、ゼオライト系固体粒子の有する殺菌効果を損うことなく構造物に内蔵させたものであり、繊維構造物の形状としてシート、テープは言うに及ばずあら

ゆる形のブロック、中空ブロック（例えば中空円筒）等に成型可能なため、広い分野で利用できる特徴がある。また本発明の繊維構造物は既述の如く取付けや取替えも極めて容易であり、また抗菌性金属を活性なゼオライトに保持させているために、抗菌能やその長期持続性に優れている。

次に本発明の実施例について述べるが、本発明はその要旨を越えぬ限り、本実施例に限定されるものではない。

実施例 1

第1表の使用ゼオライト素材の欄に記載した6種類の天然及び合成ゼオライトの微粉末乾燥品各250gを採取し、各々に $\frac{1}{100}$ M硝酸銀水溶液500ccを加えて得られた混合物を室温にて3時間攪拌下に保持してイオン交換を行なった。かかるイオン交換法により得られた銀-ゼオライトを濾過した後、水洗して過剰の銀イオンを除去した。次に水洗済みの銀-ゼオライトを100~105℃で乾燥してから粉砕して銀-

ゼオライトの微粉末を得た。得らなれた銀-ゼオライト乾燥品の銀含有量及び比表面積は第1表の如くであつた。

第 1 表

使用ゼオライト素材	銀-ゼオライト転換品の銀含有量(%)	銀-ゼオライト転換品の比表面積(m^2/g)
A型ゼオライト($0.94Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1.928SiO_2 \cdot xH_2O$; 100meshより細かい微粉末)	2.6	629
X型ゼオライト($0.99Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2.558SiO_2 \cdot xH_2O$; ")	2.3	831
Y型ゼオライト($1.14Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4.978SiO_2 \cdot xH_2O$; 200meshより細かい微粉末)	4.2	875
天然モルデナイト(新東北化学工業㈱の商品・ $81O_2/Al_2O_3=9.8$; 100meshより細かい微粉末)	1.13	329
天然モルデナイト(Anaconda Minerals Company(U.S.A.)の商品名2020A; ")	0.23	174
天然チャバサイト(" 5050L; ")	0.17	474

(銀-ゼオライト転換品のうち銀-A型ゼオライトを Z_1 、銀-X型ゼオライトを Z_2 、銀-Y型ゼオライトを Z_3 、銀-天然モルデナイト(新東北化学工業㈱)を Z_4 、銀-天然モルデナイト(Anaconda Minerals Company)を Z_5 、銀-天然チャバサイトを Z_6 と略記する。)

前記の方法で得られた銀-ゼオライト転換品 $Z_1 \sim Z_6$ を以下の方法により、繊維集合体内に充填、一体化して本発明の粒子充填繊維構造物のテストピースを作成した。

繊維6デニールで繊維長51mmのポリエチレンテレフタレートステーブル(融点260℃)と、繊維6デニールで繊維長51mmである共重合比60:40(モル比)のテレフタル酸とイソフタル酸との共重合ポリエステルステーブル(融点110℃)とを70:30(重量比)の割合で混合し、ランダムウエバーによつてウエーブを作成し、積層して目付200g/m²とした。該ウエーブを、予備加熱加圧してロール表面温度110℃の一對のステンレスロール間で押圧20

kg/cmで押圧し、シート化した。該加熱加圧は短時間であるため、シート表面は、若干毛羽のあるウエーブ様を保持した状態であつた。該シート上に前記銀-ゼオライト粉末を、振動法により散布し、その上に同一のシートを載せ、ベンドプレス機により、温度130℃、圧力10kg/cm²で1分間再加熱加圧し、低融点ポリエステルで静電接層により、シートと銀-ゼオライト粉末を一体固定化した。

該テストピース中の繊維密度は0.2g/cm³であり、銀-ゼオライト粉末 $Z_1 \sim Z_6$ の占める割合はどれも繊維に対して約25% (無水ゼオライト基準)であつた。

前記の6種類の銀-ゼオライト粉末充填繊維構造物の抗菌力の評価と真鍮の死滅率及び抗菌力の持続性の試験を、以下の試験方法によつて行つた。

(1) 抗菌力の評価試験方法

ディスク法による抗菌力試験を行なつた。

前記6種類の銀-ゼオライト粉末充填繊維

造物を、直径8 mmのディスクに切断し、被験ディスクとした。培地は細菌類については Mueller Hinton 培地を、また真菌については サブロー培地を使用した。被験菌は生理食塩水に 10^8 個/cc 浮遊させ、培地 0.1 cc コントロールで分散させた。次に被験ディスクをその上に張りつけた。

抗菌力の判定に際して、細菌類の場合は37℃で18時間保持して培養後、阻止帯形成の有無を観察し、一方真菌類の場合は30℃で1週間保持して培養後阻止帯の有無を観察した。

(2) 真菌の死滅率の測定方法

Aspergillus flavus の孢子懸濁液 (10^6 個/cc) に本発明の銀ゼオライト粉末充填繊維構造物6種類を浸漬して、30℃で24時間作用させた。次にサンプリング、希釈してサブロー寒天培地に分散させ、30℃で24時間保持した。次に生存個数を測定して死滅率を算出した。

第2表 (抗菌力の評価)

銀-ゼオライト粉末充填繊維構造物の試料記号	F_1	F_2	F_3	F_4	F_5	F_6
被験菌の種類						
<i>Escherichia coli</i>	+	+	+	+	-	-
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	+	+	+	+	+	+
<i>Staphylococcus aureus</i>	+	+	-	+	+	+
<i>Candida albicans</i>	+	+	+	+	+	+

第3表 (真菌の死滅率)

銀-ゼオライト粉末充填繊維構造物の試料記号	F_1	F_2	F_3	F_4	F_5	F_6
被験菌						
<i>Aspergillus flavus</i>	100%	100%	100%	100%	99%	99%

(3) 抗菌力の持続性の試験方法

上述した本発明の繊維構造物のテストピース6種類をそれぞれ別個に静水および流水中に浸漬して抗菌能力と経過時間との関係を求めた。上記の試験はディスク法により抗菌能力が認められなくなるまで継続された。本試験に際しては *Candida albicans* を被験菌として使用した。なお静水試験に際しては15時間経過毎に水の交換を実施した。

第2表に抗菌力の評価結果を、第3表に真菌の死滅率の測定結果を更に第4表に抗菌力の持続性の評価結果を示す。第2～4表中の銀-ゼオライト粉末充填繊維構造物の試料記号は、下記を表わしている。

- F_1 : 銀-A型ゼオライト粉末(Z_1)を充填した繊維構造物
 F_2 : 銀-X型ゼオライト粉末(Z_2) "
 F_3 : 銀-Y型ゼオライト粉末(Z_3) "
 F_4 : 銀-天然モルデナイト粉末(Z_4) "
 F_5 : " (Z_5) "
 F_6 : 銀-天然チャバサイト粉末(Z_6) "

第4表 (抗菌力の持続性の評価)

銀-ゼオライト粉末充填繊維構造物の試料記号	F_1	F_2	F_3	F_4	F_5	F_6
試験の状況						
静水中に浸漬	>16月	>16月	>16月	>16月	>16月	>16月
流水中に浸漬	>12月	>12月	>12月	>12月	>12月	>12月

第2表で明らかなように、銀-ゼオライト粉末充填繊維構造物 F_1, F_2, F_3 は表記4種の被験菌に対する抗菌性が優れていることが判明した。また F_4 は *Staphylococcus aureus* 以外の3種の被験菌に対して、また F_5, F_6 は *Escherichia coli* 以外の3種の被験菌に対して抗菌性が優れていることが判明した。また第3表で明かなように、*Aspergillus flavus* に対する殺菌力は $F_1 \sim F_4$ では100%、 $F_5 \sim F_6$ では99%以上の効果を示した。更に第4表で明かなように、本発明の銀-ゼオライト粉末充填繊維構造物の抗菌力が長期にわたって持続されることが確認された。

特開昭59- 37956(10)

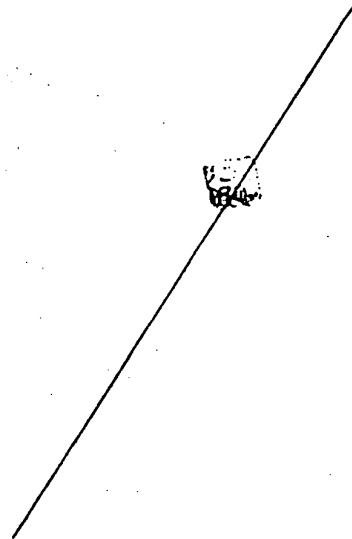
比較例 1

実施例1で使用した銀未転換の6種類の天然及び合成ゼオライトの微粉末乾燥品を、実施例1と同様の方法及び充填率で繊維集合体内に充填して、ゼオライト粉末充填繊維構造物を作成した。該繊維構造物の抗菌力の評価と真菌の死滅率の試験を、実施例1と同様の方法及び被験菌により行なつたところ、阻止帯は形成されず、死滅率は0%であり効果は認められなかつた。

実施例 2

第5表の使用ゼオライト素材の欄に記載した4種類の天然及び合成ゼオライトの微粉末乾燥品250gを採取し、各々1/20M硫酸銅水溶液1gを加えた。得られた混合物を室温で攪拌下に5時間保持した。かかるイオン交換法により得られた銅-ゼオライトは吸引ろ過後硫酸イオンがなくなるまで水洗された。次に水洗済みの銅-ゼオライトを100~105℃で乾燥した後粉砕して微粉末の銅-ゼオライト転換品を得た。

上述の方法で得られた銅-ゼオライト転換品の銅含有量及び比表面積を第5表に示した。尚未転換A型ゼオライト及び銅-A型ゼオライト転換品の走査型電子顕微鏡写真を第1図、第2図に示す。



第 5 表

使用ゼオライト素材	銅-ゼオライト転換品の銅含有量(%)	銅-ゼオライト転換品の比表面積(m ² /g)
A型ゼオライト(0.92Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·1.92SiO ₂ ·XH ₂ O; 100meshより細かい微粉末)	1.80	649
Y型ゼオライト(1.14Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·4.90SiO ₂ ·XH ₂ O; 200meshより細かい微粉末)	1.21	903
天然モルデナイト(Anaconda Minerals Company(U.S.A)の商品名2020A; 100meshより細かい微粉末)	0.29	179
天然チャバサイト(50±0L;)	0.10	506

第 6 表 (真菌の死滅率)

銅-ゼオライト粉末充 填繊維成造物の 試料記号	F ₇	F ₈	F ₉	F ₁₀
被 験 菌				
<i>Aspergillus flavus</i>	40%	60%	85%	82%

第 6 表から明らかなように、本実施例の銅-ゼオライト粉末充填繊維成造物の *Aspergillus flavus* に対する殺菌力は、死滅率の値が示すように相当の殺菌効果が認められた。

比較例 3

実施例 2 の A 型ゼオライト微粉末乾燥品 50 g を採取し、1 M 硫酸銅水溶液 200 cc を加えた。これを室温で攪拌下に 5 時間保持した。斯くして得られた銅-A 型ゼオライトを吸引濾過後硫酸イオンがなくなるまで水洗し、100 ~ 105 °C で乾燥、粉碎して微粉末銅-A 型ゼオライトを得た。得られた銅-A 型ゼオライト転換品には $\text{Cu}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_2$ が析出混入していた。かかる転換品の走査型電子顕微鏡写真を第 3 図に

(銅-ゼオライト転換品のうち、銅-A 型ゼオライトを Z_7 、銅-Y 型ゼオライトを Z_8 、銅-天然モルデナイトを Z_9 、銅-天然チャバサイトを Z_{10} と略記する。)

前記の方法で得られた、銅-ゼオライト転換品 $Z_7 \sim Z_{10}$ を、実施例 1 と同様の繊維集合体内に、同様の方法及び充填率で充填一体化した。該銅-ゼオライト粉末充填繊維成造物の真菌の死滅率の試験結果を第 6 表に示す。なお真菌の死滅率の測定方法は実施例 1 と同様の方法で実施した。第 6 表中の銅-ゼオライト粉末充填繊維成造物の試料記号は下記を表わしている。

F₇: 銅-A 型ゼオライト粉末(Z_7)を充填した繊維成造物

F₈: 銅-Y 型 " (Z_8) "

F₉: 銅-天然モルデナイト粉末(Z_9) "

F₁₀: 銅-天然チャバサイト粉末(Z_{10}) "

かかる銅-A 型ゼオライト転換品を実施例 1 と同様にして繊維集合体内に充填一体化した。該転換品充填繊維成造物の真菌の死滅率の試験結果は、20% であつた。

実施例 3

A 型ゼオライトの乾燥粉末 ($1.05 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.92 \text{ SiO}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$; 含水率 15.5%; 100 mesh より細かい微粉末) 1 kg を採取し、これに 2 M 塩化亜鉛溶液 4 l を加えて得られた混合物を 60 °C 付近にて攪拌下に 5 時間 20 分保持した。かかるイオン交換により得られた亜鉛-ゼオライトを遠心分離により分離した。次に前記同様の処理を繰返した。本調製方法ではかかるパッチ法による処理を 4 回実施した。最終的に得られた転換品を水洗して過剰の亜鉛イオンを除去した。

次に亜鉛転換物を 100 °C 付近にて乾燥後、粉碎して亜鉛-A 型ゼオライトの微粉末を得た。上述の方法で得られた亜鉛転換品は 100 °C 付近にて乾燥してから粉碎して亜鉛-A 型ゼオ

イトの微粉末を得た。

また、天然モルデナイト (Anaconda Minerals Company (U.S.A.) の商品名 2020A; 100 mesh より細かい微粉末) 及び天然チャバサイト (Anaconda Minerals Company (U.S.A.) の商品名 5050L; 100 mesh より細かい微粉末) の 2 種類の天然ゼオライトの微粉末乾燥品 200 g を採取し、各々に 1/20 M 硫酸亜鉛溶液 1 l を加えて得られた混合物を室温にて 5 時間攪拌下に保持してイオン交換を行なつた。得られた亜鉛-天然ゼオライトは吸引濾過後硫酸イオンがなくなるまで水洗された。次に水洗済み亜鉛-天然ゼオライトを 100 ~ 105 °C で乾燥してから粉碎して亜鉛-天然ゼオライトの微粉末を得た。

上述の方法で得られた 3 種類の亜鉛-ゼオライト転換品の亜鉛含有量及び比表面積を第 7 表に示した。

第 7 表

使用ゼオライト素材	亜鉛-ゼオライト転換品の亜鉛含有量(%)	亜鉛-ゼオライト転換品の比表面積(m^2/g)
A型ゼオライト($1.05Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1.928SiO_2 \cdot xH_2O$; 含水率15.3%; 100meshより細かい微粉末)	23.5	435
天然モルデナイト(Anaconda Minerals Company(U.S.A.)の商品名2020A;)	0.85	171
天然チャバサイト() 5050L;)	1.25	463

(亜鉛-ゼオライト転換品のうち、亜鉛-A型ゼオライトを Z_{11} 、亜鉛-天然モルデナイトを Z_{12} 、亜鉛-天然チャバサイトを Z_{13} と略記する。)

前記の方法で得られた亜鉛-ゼオライト転換品 $Z_{11} \sim Z_{13}$ を、実施例1と同様の繊維集合体内に、同様の方法及び充填率で充填一体化した。該亜鉛-ゼオライト粉末充填繊維構造物の真菌の死滅率の試験結果を第8表に示す。尚、真菌の死滅率の測定方法は実施例1と同様の方法を用いた。第8表中の亜鉛-ゼオライト粉末充填繊維構造物の試料記号は下記を表わしている。

- F_{11} : 亜鉛-A型ゼオライト粉末(Z_{11})を充填した繊維構造物
 F_{12} : 亜鉛-天然モルデナイト粉末(Z_{12})を充填した繊維構造物
 F_{13} : 亜鉛-天然チャバサイト粉末(Z_{13})を充填した繊維構造物

第 8 表 (真菌の死滅率)

亜鉛-ゼオライト粉末充填繊維構造物の試料記号	F_{11}	F_{12}	F_{13}
被験菌			
<i>Aspergillus flavus</i>	90%	82%	80%

第8表から明らかなように、亜鉛-A型ゼオライト粉末充填繊維構造物は、*Aspergillus flavus*に対する殺菌力が十分認められた。

4. 図面の簡単な説明

第1図は未転換のA型ゼオライトの走査型電子顕微鏡写真を示し、第2図は銅-A型ゼオライトのそれを示し(実施例2参照)、第3図は $Cu_2(SO_4)(OH)_2$ が析出混入している銅-A型ゼオライトのそれを示す(比較例3参照)。

代理人 江崎 光 好

代理人 江崎 光 史

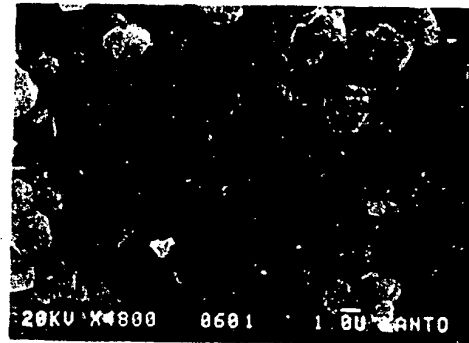
代理人 松井 光夫



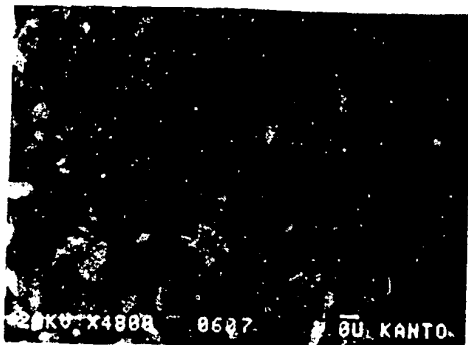
第 1 図



第 2 図



第 3 図



手 続 補 正 書 (方式)

昭和 57 年 12 月 20 日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

1. 事件の表示
昭和 57 年特許願第 145549 号

2. 発明の名称

粘土充填繊維織造物

3. 補正をする者

事件との関係 出 願 人

新 興 繊維株式会社 (ほか1名)

4. 代 理 人

住 所 東京都港区虎ノ門二丁目8番1号 (他の特許第 4711 号)
(電話 03 (502) 1,476 (代 表))
氏 名 代理人 (4013) 江 崎 光 夫
(ほか1名)

5. 補正命令の日附

昭和 57 年 12 月 12 日

6. 補正の対象

発明の名称
~~願書の発明者及び出願人の欄を任状 明細書の序言。(内容に変更なし。特許の序言 内容に変更なし。)~~

7. 補正の内容

別紙の通り

昭和58年 2月 3日

明 細

1. 発明の名称 粒子充填繊維構造物
2. 特許請求の範囲

- (1) 散開作用を有する金属イオンを保持し $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積及び1.4以下の $\text{B}_{10}\text{Si}_{10}\text{O}_{20}$ モル比を有するゼオライト系粒子、及び天然繊維ステープルまたは合成繊維ステープルと該ステープルの融点又は分解点より30℃以上低い融点を持つ低融点熱可塑性合成繊維を含む繊維ステープルとから構成される混合繊維集合体から成り、該混合繊維集合体のステープルの交絡部の少くとも一部が低融点熱可塑性合成繊維の溶融によつて接着され、もつて上記ゼオライト系粒子と外部流体との接触を許す状態で該ゼオライト系粒子が繊維集合体内に充填保持されるところの粒子充填繊維構造物。
- (2) ゼオライト系粒子がA-型ゼオライト、X-型ゼオライト又はモルデナイトから構成されている特許請求の範囲第1項記載の粒子充

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

1. 事件の表示
昭和57年特許願第145549号

2. 発明の名称
粒子充填繊維構造物

3. 補正をする者
事件との関係 出 願 人
氏 名 織 紡 株 式 会 社
(名 称)
(ほか1名)

4. 代理人
住 所 東京都港区虎ノ門二丁目8番1号 (虎の門電気ビル)
(電話 03 (502) 1476 (代 表))
氏 名 弁 理 士 (4013) 江 崎 光 好 (好崎)

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

- (1) 明細書第3頁下から第6行の「特定の物質」を「特定の物性」と補正する。
- (2) 同第4頁第2行の「200」を「150」と補正する。
- (3) 同第3頁下から第5行の「モレキュラ下シェープ」を「モレキュラシェープ」と補正する。
- (4) 同第9頁下から第3～2行及び同第10頁下から第1行の「花殻」を「花殻」と補正する。
- (5) 同第12頁下から第3行の「15 wt %」を「15 wt %」と補正する。
- (6) 同第13頁下から第3行の「安定した」を「安定して」と補正する。
- (7) 同第14頁第8行の「200」を「150」と補正する。
- (8) 同第24頁第1行の後に下記の文を加入する：

「尚具体的には、クッション体の一部として例えば外層部を本発明の繊維構造物で覆つたマット、ベッド、布団、枕等、更にこれを成型ないしは積層成型することにより得られるフィルター類、靴の中敷、中底等の付属品、或いは一般衛生用品などは本発明品の好適な応用例である。」

- (9) 同第25頁第2行の「乾燥品」を「乾燥品」と補正する。
- (10) 同第26頁第1表中の第2欄第2～第4行の「2.6」、「2.5」及び「4.2」を各々「2.1」、「2.1」及び「2.1」と補正する。
- (11) 同第35頁第5表の第2行中の「A型ゼオライト(0.92)」を「A型ゼオライト(0.94)」と、同じく第2行中の「1.90」を「1.94」と補正する。
- (12) 同第37頁下から第10行の「比較例3」を「比較例2」と、同下から第1行の「第3図に」を「第3図に示す」と各々補正する。
- (13) 同第37頁下から第3行、同第38頁下から

特開昭59- 37956(15)

第 8 行、同第 2 0 頁下から第 4 行、同第 2 2
頁第 1 2 行、同第 1 7 行及び同第 2 0 行、同
第 2 8 頁第 1 2 行の「何」を各々「何」と補
正する。